



TITLE:

Studies of the Electrolytic Reduction Mechanism of Anthracene, Benzophenone and Anthraquinone by the Use of Polarography and Electron Spin Resonance Spectroscopy(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Umemoto, Kisaburo

CITATION:

Umemoto, Kisaburo. Studies of the Electrolytic Reduction Mechanism of Anthracene, Benzophenone and Anthraquinone by the Use of Polarography and Electron Spin Resonance Spectroscopy. 京都大学, 1967, 理学博士

ISSUE DATE:

1967-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212176>

RIGHT:

【 29 】

氏 名	梅 本 喜 三 郎
学位の種類	うめ もと き さぶろう 理 学 博 士
学位記番号	理 博 第118号
学位授与の日付	昭 和 42 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies of the Electrolytic Reduction Mechanism of Anthracene, Benzophenone and Anthraquinone by the Use of Polarography and Electron Spin Resonance Spectroscopy (ポーラログラフ法と常磁性共鳴法を用いるアントラセン、ベンゾフェノンおよびアントラキノンの電解還元機構の研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 藤永太一郎 教授 高木秀夫 教授 波多野博行 教授 加治有恒

論 文 内 容 の 要 旨

有機化合物の電解還元を非水溶媒中において行なうと、一般にまず 1 電子還元をうけてアニオンラジカルを生成し、更に負の電位において再び 1 電子還元され、ジネガチブアニオンとなる。ところがここに水とか酸などのプロトン供与体が存在すると第 1 段の還元においてプロトン付加ラジカル RH^{\cdot} が生じる。この事はポーラログラフ法によって観察され、非水溶媒中ではほぼ等しい波高の 2 段波であるが水を加えると第 1 波が増加し、第 2 波が減少するという形であられることより、プロトン付加ラジカル RH^{\cdot} は出発物質 R より易還元性であると考えられている。このような還元機構を protonation 機構といい、現在広く認められている反応機構である。

申請者はアニオンラジカルの動的な挙動を ESR 法により検討し、ポーラログラフ法の解析結果と照合することによって反応機構を明らかにしているのであるが、その際新たに disproportionation 機構を提出している。

すなわち有機化合物としてはアントラセン、ベンゾフェノンおよびアントラキノンを選り、支持電解質としてテトラエチルアンモニウム過塩素酸を含むジメチルホルムアミド (DMF) 溶液中に試料としてこれらの有機物を約 10^{-3} M 溶解する溶液を供試液とし、直流ならびに交流ポーラログラムを記録し、波高と半波電位の変化を測定している。また同一条件のもとで ESR スペクトルを観測してその減衰曲線を記録解析している。

後述するように、ここに選ばれた 3 つの有機化合物は反応機構が特質的であると思われる代表である。しかし純 DMF 溶液中ではこれらの化合物はいずれも各 1 電子還元に対応する明瞭な 2 段波を与える。また第 1 波は交流波の可逆度が高く、アニオンラジカルの生成に対応するが、そのことは ESR によっても直接確認している。第 2 波は通常第 1 波より交流波の可逆性がわるく、この事はジネガチブアニオンが反応性に富むことを示している。

さてこのような系に水を添加してゆくと、ポーラログラムと ESR スペクトルに変化がみられる訳であ

るが、アントラセンでは、(1) 直流ポーラログラフ波の半波電位はほとんど変化せず、第1波の波高が第2波を消費しつつ増大すること、(2) 交流ポーラログラフ波の第1波の波高は反対に著しく減少すること、(3) ESRスペクトルでは結合定数の変化は小さいが、ラジカルが不安定となり、その減衰は1次反応に従うこと、などが観測されている。申請者はポーラログラフ法における Kinetic current の理論を適用してこの反応速度定数を求め、ESR 法で求めた反応速度定数とよい一致を示すことより、アントラセンの電解還元機構は protonation 機構でよく説明されるものであることを示している。

次に同様の検討をベンゾフェノンについて行ない、水の添加に伴って、(1) 直流ポーラログラフ波は第1波が第2波を消費しつつ増大するが、半波電位が正に移行すること、(2) 交流ポーラログラフの第1波はアントラセンの場合程は減少しないこと、(3) ESR スペクトルは、ラジカルが次第に不安定になることを示すけれども1次反応と2次反応の双方が含まれていること、などが観測されている。また protonation 機構を仮定してポーラログラフ的挙動から求めた1次反応速度定数は ESR 法から求めた値より2桁も大きく、一致しないことを示している。

最後にアントラキノンの DMF 溶液中に水を添加していった結果では、(1) ポーラログラフ波は第1波が第2波を消費しつつ増大するが、殊に第2波の半波電位の正移行が著しく、両波は近接してくること、(2) 交流ポーラログラフ波は直流波高に比例していて、可逆度の低下はみられないこと、(3) ESR スペクトルは減衰を示さず、50%の DMF 水溶液中でも安定に測定し得ること、などが観測されている。これらの事実からアントラキノンの電解還元は protonation 機構では全く説明がつかず、アニオンラジカル間の disproportionation によって出発物質(アントラキノン中性分子)の再生する反応を考えることによってのみ理解しうることを明らかにしている。なお、水の添加に伴うベンゾフェノンの2次反応も disproportionation 機構によって説明されることを明らかにしており、また、アントラセンの場合は純粋に protonation 機構で説明され、ベンゾフェノン、アントラキノンとなるに従い disproportionation の生じやすくなる理由を、溶媒和傾向の増大とそれに伴うモノアニオンラジカルとジアニオンラジカル間のエネルギー準位の近接によるものとして説明している。

参考論文4編も有機ラジカルの ESR による研究であり、殊に其2、其3、其4は、非水溶媒中における電解還元によって生じるラジカルについての研究であって、主論文の研究と密接した関係にある。

論文審査の結果の要旨

有機化合物の電解還元は従来主として水溶液中で行なわれ、プロトン付加のために複雑な生成物が得られて解析が困難であった。最近非水溶媒中において電解を行ない、その機構を明らかにする試みがなされるようになり、殊にポーラログラフ法による研究が有望であると考えられている。

申請者は有機化合物の電解還元機構を明らかにする目的をもって、非水溶媒としてジメチルホルムアミド(DMF)を用い、その電解によって生じるラジカルを、ESR スペクトルによって動的に追跡すると共に、直流および交流ポーラログラフ波の波高を理論的に解析して優れた成果を得たものである。従来、直流ポーラログラフ波の解析によって、有機化合物は protonation 機構に従って還元されるものとされていたのであるが、申請者は、有機化合物の例としてアントラセン、ベンゾフェノン、アントラキノンの3者

を取り上げて詳細に検討し、アントラセンの場合はほぼ従来から述べられている protonation 機構に従うが、ベンゾフェノン殊にアントラキノンの場合には生じたモノアニオンラジカル間の反応に基づく disproportionation によって中性分子が再生する機構を考えなければ説明ができないことを明らかにしたものである。

この新しい機構を提出するに際して申請者は(1)直流ポーラログラフの第1波と第2波の半波電位と波高、(2)交流ポーラログラフの第1、第2波の頂点電位と波高、(3)ESR スペクトルの減衰曲線、などに及ぼすプロトン供与体の添加の効果を詳細に観測しており、直流ポーラログラフ波の解析に基づく protonation 反応の速度定数と ESR スペクトルの減衰曲線より求めた速度定数の比較、反応次数の算定、交流ポーラログラフ波高による可逆度の比較などの検討を定量的に行なって新しい反応機構を確立したものであって、その成果は極めて注目に値するものと思われる。

また参考論文4編もラジカルの ESR による研究であって、有機化合物の構造と反応に関連していずれも貴重な知見を得ている。

要するに申請者梅本喜三郎は各種の分析化学的方法を駆使して有機化合物の電解還元機構を明らかにしたものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また主論文、参考論文を通じて豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。